

学校编码: 10384

密级\_\_\_\_\_

学 号: 33320130153915

厦 门 大 学

博 士 学 位 论 文

环境水体中痕量溶解态铝  
分析新方法的研究和应用

Study and Application of New Analytical Methods  
for Determination of Trace Dissolved Aluminum  
in Natural Waters

周挺进

指导教师姓名: 袁东星 教授

专 业 名 称: 环 境 工 程

论文提交日期: 2016 年 9 月

论文答辩时间: 2016 年 10 月

2016 年 10 月

厦门大学博硕士论文摘要库

## 厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为( )课题(组)的研究成果,获得( )课题(组)经费或实验室的资助,在( )实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学博士论文摘要库

厦门大学博硕士论文摘要库

## 厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（        ） 1.经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，  
于年     月     日解密，解密后适用上述授权。

（        ） 2.不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年    月    日

厦门大学博硕士论文摘要库

厦门大学博硕士论文摘要库



# 目录

|                                  |     |
|----------------------------------|-----|
| 摘要.....                          | I   |
| Abstract.....                    | III |
| 缩略语表 .....                       | V   |
| 第一章 绪论 .....                     | 1   |
| 1.1 环境水体中的铝 .....                | 1   |
| 1.1.1 环境水体中 Al 的赋存形态.....        | 1   |
| 1.1.2 环境水体中 Al 的分布、迁移、转化.....    | 3   |
| 1.1.3 Al 的示踪物作用.....             | 6   |
| 1.1.4 Al 循环与 Si 循环的关系 .....      | 7   |
| 1.2 痕量金属分析的关键技术 .....            | 8   |
| 1.2.1 基底分离和预富集技术.....            | 8   |
| 1.2.2 流动分析技术.....                | 9   |
| 1.3 环境水样中溶解态铝的分析方法 .....         | 10  |
| 1.3.1 原子光谱法和质谱法.....             | 10  |
| 1.3.2 溶出伏安法.....                 | 13  |
| 1.3.3 气相色谱-电子捕获检测法 .....         | 13  |
| 1.3.4 络合衍生-分光光度法 .....           | 13  |
| 1.3.5 荧光光度法.....                 | 15  |
| 1.3.6 荧光化学传感器.....               | 16  |
| 1.3.7 溶解态 Al 的测定方法小结.....        | 16  |
| 1.4 课题的提出和研究目标及内容 .....          | 18  |
| 1.4.1 课题的提出.....                 | 18  |
| 1.4.2 研究目标和内容.....               | 19  |
| 第一章 参考文献 .....                   | 20  |
| 第二章 环境水样中溶解态铝的流动注射分光光度测定法研究..... | 35  |
| 2.1 前言 .....                     | 35  |
| 2.2 实验部分 .....                   | 35  |
| 2.2.1 仪器和试剂.....                 | 35  |
| 2.2.2 实验器皿的清洗.....               | 37  |

|  |           |
|--|-----------|
| 2.2.3 流动注射流路及分析方法.....                                       | 38        |
| 2.2.4 水样的采集和预处理.....   | 40        |
| <b>2.3 结果与讨论 .....</b>                                       | <b>41</b> |
| 2.3.1 实验条件的优化.....   | 41        |
| 2.3.1.1 CTAB 浓度的优化及检测波长的选取 .....                             | 41        |
| 2.3.1.2 参数的优化.....   | 42        |
| 2.3.2 其他金属离子的干扰和排除.....                                      | 45        |
| 2.3.3 工作曲线、平行性和方法检出限.....                                    | 47        |
| 2.3.4 方法的验证.....   | 48        |
| 2.3.5 方法的应用.....   | 50        |
| <b>2.4 本章小结 .....</b>  | <b>51</b> |
| <b>第二章 参考文献 .....</b>  | <b>52</b> |
| <b>第三章 河口及近岸海水中痕量溶解态铝的流动注射-IDA 固相萃取-<br/>分光光度测定法研究 .....</b> | <b>54</b> |
| 3.1 前言 .....   | 54        |
| 3.2 实验部分 .....   | 55        |
| 3.2.1 材料和仪器.....   | 55        |
| 3.2.2 试剂.....  | 56        |
| 3.2.3 在线固相萃取流路及分析方法.....                                     | 57        |
| 3.2.4 水样的采集和预处理.....   | 60        |
| 3.3 结果与讨论 .....  | 60        |
| 3.3.1 实验条件的优化.....   | 60        |
| 3.3.1.1 固相萃取填料的选择.....                                       | 60        |
| 3.3.1.2 预洗液的选择及 pH 的优化.....                                  | 61        |
| 3.3.1.3 洗脱液的选择.....  | 62        |
| 3.3.1.4 试剂浓度、反应 pH、洗脱流速和试剂流速的优化.....                         | 63        |
| 3.3.2 其他金属离子的干扰和排除.....                                      | 66        |
| 3.3.3 海水基底的影响.....   | 66        |
| 3.3.4 工作曲线、平行性和方法检出限.....                                    | 67        |
| 3.3.5 方法的验证.....   | 69        |
| 3.3.6 方法的应用.....   | 70        |
| <b>3.4 本章小结 .....</b>  | <b>71</b> |
| <b>第三章 参考文献 .....</b>  | <b>72</b> |

## 第四章 大洋海水中痕量溶解态铝的顺序注射-HLB 固相萃取-荧光光度测定法研究 .....

### 度测定法研究 .....75

#### 4.1 前言 .....75

#### 4.2 实验部分 .....76

##### 4.2.1 材料和仪器.....76

##### 4.2.2 试剂.....76

##### 4.2.3 在线固相萃取流路及分析方法.....77

##### 4.2.4 水样的采集和预处理.....80

#### 4.3 结果与讨论 .....81

##### 4.3.1 激发光谱及发射光谱的绘制.....81

##### 4.3.2 固相萃取柱的选择.....81

##### 4.3.3 预洗液及洗脱液的选择.....82

##### 4.3.4 实验条件的优化.....83

###### 4.3.4.1 反应温度的优化.....83

###### 4.3.4.2 荧光镓浓度的优化.....84

###### 4.3.4.3 停流反应时间的优化.....85

###### 4.3.4.4 反应 pH 的优化.....86

##### 4.3.5 其他金属离子的干扰和排除.....87

##### 4.3.6 海水基底的影响.....88

##### 4.3.7 工作曲线、平行性和方法检出限.....89

##### 4.3.8 方法的验证.....90

##### 4.3.9 方法的应用.....91

#### 4.4 本章小结 .....93

#### 第四章 参考文献 .....93

## 第五章 环境水样中溶解态铝的荧光传感膜研究.....96

#### 5.1 前言 .....96

#### 5.2 实验部分 .....97

##### 5.2.1 仪器.....97

##### 5.2.2 试剂.....97

##### 5.2.3 传感膜的制备.....98

##### 5.2.4 传感膜的测定.....99

##### 5.2.5 水样的采集和预处理.....99

#### 5.3 结果与讨论 .....100

##### 5.3.1 敏感载体的选择.....100

|                           |            |
|---------------------------|------------|
| 5.3.2 激发光谱及发射光谱的绘制.....   | 100        |
| 5.3.3 实验条件的优化.....        | 101        |
| 5.3.3.1 荧光传感膜配方.....      | 101        |
| 5.3.3.2 Morin 浓度的优化.....  | 101        |
| 5.3.3.3 反应 pH 的优化.....    | 102        |
| 5.3.3.4 反应时间的优化.....      | 103        |
| 5.3.4 其他金属离子的干扰.....      | 104        |
| 5.3.5 海水基底的影响.....        | 105        |
| 5.3.6 工作曲线、平行性和方法检出限..... | 106        |
| 5.3.7 方法的验证.....          | 107        |
| 5.3.8 方法的应用.....          | 108        |
| 5.4 本章小结 .....            | 109        |
| 第五章 参考文献 .....            | 109        |
| <b>第六章 结语与展望 .....</b>    | <b>111</b> |
| 6.1 研究总结 .....            | 111        |
| 6.2 本研究的贡献 .....          | 114        |
| 6.3 本研究的不足 .....          | 114        |
| 6.4 研究展望 .....            | 115        |
| 攻读博士学位期间发表的论文 .....       | 116        |
| 致谢.....                   | 117        |

|   |            |
|---|------------|
| <b>Table of Contents</b>  |            |
| <b>Abstract (in Chinese) .....</b>  | <b>I</b>   |
| <b>Abstract (in English).....</b>   | <b>III</b> |
| <b>List of abbreviation.....</b>  | <b>V</b>   |
| <b>Chapter 1 Preface.....</b>   | <b>1</b>   |
| <b>1.1 Al in natural waters .....</b>   | <b>1</b>   |
| 1.1.1 The species of Al in natural waters .....   | 1          |
| 1.1.2 Distribution, transportation and transformation of Al in natural waters .....                 | 3          |
| 1.1.3 Al as tracers.....  | 6          |
| 1.1.4 The relationship of Al cycle and Si cycle .....   | 7          |
| <b>1.2 Key techniques of analytical methods for trace metals .....</b>                              | <b>8</b>   |
| 1.2.1 Matrix separation and preconcentration techniques .....                                       | 8          |
| 1.2.2 Flow analysis techniques .....  | 9          |
| <b>1.3 Analytical methods for trace dissolved Al in natural water samples .....</b>                 | <b>10</b>  |
| 1.3.1 Atomic spectrometry and mass spectrometry .....   | 10         |
| 1.3.2 Stripping voltammetry .....   | 13         |
| 1.3.3 Gas chromatography-electron capture detection .....   | 13         |
| 1.3.4 Derivatization-spectrometry .....   | 13         |
| 1.3.5 Fluorescence spectrometry.....  | 15         |
| 1.3.6 Fluorescence chemosensor.....   | 16         |
| 1.3.7 Summary of analytical methods for dissolved Al determination.....                             | 16         |
| <b>1.4 Objectives and contents of the research .....</b>  | <b>18</b>  |
| 1.4.1 Proposal of this study .....  | 18         |
| 1.4.2 Contents of this study.....   | 19         |
| <b>References for Chapter 1.....</b>  | <b>20</b>  |
| <b>Chapter 2 Flow injection-spectrometry analysis of dissolved Al in natural water samples.....</b> | <b>35</b>  |
| <b>2.1 Introduction.....</b>  | <b>35</b>  |
| <b>2.2 Experimental .....</b>   | <b>35</b>  |
| 2.2.1 Apparatus and reagents .....  | 35         |

|   |               |
|---|---------------|
| 2.2.2 Cleaning protocols for plastic wares .....  | 37            |
| 2.2.3 Manifold of the flow injection analysis and experimental method.....  | 38            |
| 2.2.4 Sample collection and pretreatment.....   | 40            |
| <b>2.3 Results and discussion .....</b>   | <b>41</b>     |
| 2.3.1 Optimization of the reaction parameters.....  | 41            |
| 2.3.1.1 Optimization of CTAB concentration and selection of detection wavelength .....  | 41            |
| 2.3.1.2 Optimization of parameters.....   | 42            |
| 2.3.2 Interferences of foreign metal ions .....   | 45            |
| 2.3.3 Calibration curve, precision and method detection limit.....  | 47            |
| 2.3.4 Validation of the method .....  | 48            |
| 2.3.5 Application of the method.....  | 50            |
| <b>2.4 Summary of Chapter 2 .....</b>   | <b>51</b>     |
| <b>References for Chapter 2.....</b>  | <b>52</b>     |
| <br><b>Chapter 3 Determination of trace dissolved Al in seawater with flow injection coupled with iminodiacetic acid solid phase extraction and spectrometric detection .....</b> | <br><b>54</b> |
| <b>3.1 Introduction.....</b>  | <b>54</b>     |
| <b>3.2 Experimental .....</b>   | <b>55</b>     |
| 3.2.1 Materials and instrumentation.....  | 55            |
| 3.2.2 Reagents.....   | 56            |
| 3.2.3 Manifold of the flow analysis system and experimental method .....  | 57            |
| 3.2.4 Sample collection and pretreatment.....   | 60            |
| <b>3.3 Results and discussion .....</b>   | <b>60</b>     |
| 3.3.1 Optimization of the reaction condition .....  | 60            |
| 3.3.1.1 Selection of the solid phase extraction packing material.....   | 60            |
| 3.3.1.2 Selection of pre-elution solution and optimization of the pre-elution pH .....  | 61            |
| 3.3.1.3 Selection of elution solution .....   | 62            |
| 3.3.1.4 Optimization of reagent concentrations, reaction pH, elution flow rate and reagent flow rate.....   | 63            |
| 3.3.2 Interferences of foreign metal ions .....   | 66            |
| 3.3.3 Effect of the seawater matrix .....   | 66            |
| 3.3.4 Calibration curve, precision and method detection limit.....  | 67            |

|  |           |
|--|-----------|
| 3.3.5 Validation of the method .....   | 69        |
| 3.3.6 Application of the method .....  | 70        |
| <b>3.4 Summary of Chapter 3 .....</b>  | <b>71</b> |
| <b>References for Chapter 3 .....</b>  | <b>72</b> |
| <b>Chapter 4 Determination of trace dissolved Al in seawater with sequential injection coupled with hydrophobic-lipophilic balance solid phase extraction and fluorescence detection .....</b> | <b>75</b> |
| <b>4.1 Introduction .....</b>  | <b>75</b> |
| <b>4.2 Experimental .....</b>  | <b>76</b> |
| 4.2.1 Materials and instrumentation .....  | 76        |
| 4.2.2 Reagents .....   | 76        |
| 4.2.3 Manifold of the flow analysis system and experimental method .....   | 77        |
| 4.2.4 Sample collection and pretreatment .....   | 80        |
| <b>4.3 Results and discussion .....</b>  | <b>81</b> |
| 4.3.1 Excitation and emission spectra .....  | 81        |
| 4.3.2 Selection of the cartridge .....   | 81        |
| 4.3.3 Selection of pre-elution and elution solution .....  | 82        |
| 4.3.4 Optimization of the reaction parameters .....  | 83        |
| 4.3.4.1 Optimization of the reaction temperature .....   | 83        |
| 4.3.4.2 Optimization of the lumogallion concentration .....  | 84        |
| 4.3.4.3 Optimization of the stopped-flow time .....  | 85        |
| 4.3.4.4 Optimization of the reaction pH .....  | 86        |
| 4.3.5 Interferences of foreign metal ions .....  | 87        |
| 4.3.6 Effect of the seawater matrix .....  | 88        |
| 4.3.7 Calibration curve, precision and method detection limit .....  | 89        |
| 4.3.8 Validation of the method .....   | 90        |
| 4.3.9 Application of the method .....  | 91        |
| <b>4.4 Summary of Chapter 4 .....</b>  | <b>93</b> |
| <b>References for Chapter 4 .....</b>  | <b>93</b> |
| <b>Chapter 5 The study of fluorescent film sensor for determination of dissolved Al in natural waters .....</b>  | <b>96</b> |
| <b>5.1 Introduction .....</b>  | <b>96</b> |

|   |            |
|---|------------|
| <b>5.2 Experimental</b>                                       | 97         |
| 5.2.1 Apparatus   | 97         |
| 5.2.2 Reagents  | 97         |
| 5.2.3 Preparation of the sensing film                         | 98         |
| 5.2.4 Determination of dAl in the film sensor                 | 99         |
| 5.2.5 Sample collection and pretreatment                      | 99         |
| <b>5.3 Results and discussion</b>                             | 100        |
| 5.3.1 Selection of the sensitive carrier                      | 100        |
| 5.3.2 Excitation and emission spectra                         | 100        |
| 5.3.3 Optimization of the analytical parameters               | 101        |
| 5.3.3.1 Formula of the fluorescent film sensor                | 101        |
| 5.3.3.2 Optimization of Morin concentration                   | 101        |
| 5.3.3.3 Optimization of the reaction pH                       | 102        |
| 5.3.3.4 Optimization of the reaction time                     | 103        |
| 5.3.4 Interferences of foreign metal ions                     | 104        |
| 5.3.5 Effect of the seawater matrix                           | 105        |
| 5.3.6 Calibration curve, precision and method detection limit | 106        |
| 5.3.7 Validation of the method                                | 107        |
| 5.3.8 Application of the method                               | 108        |
| <b>5.4 Summary of Chapter 5</b>                               | 109        |
| <b>References for Chapter 5</b>                               | 109        |
| <b>Chapter 6 Conclusion and perspective</b>                   | <b>111</b> |
| 6.1 Summary of the research                                   | 111        |
| 6.2 Contribution of the study                                 | 114        |
| 6.3 Shortage of the study                                     | 114        |
| 6.4 Perspective   | 115        |
| <b>Publications during the doctoral study</b>                 | <b>116</b> |
| <b>Acknowledgements</b>                                       | <b>117</b> |



Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”.

Fulltexts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.